18.12.03

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年11月20日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-336052

[ST. 10/C]:

[JP2002-336052]

出 願 人 Applicant(s):

新日本製鐵株式会社

RECEIVED

1 2 FEB 2004

WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月29日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

NS00359

【提出日】

平成14年11月20日

【あて先】

特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B21C 37/02

B32B 3/12

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本

部内

【氏名】

坂本 広明

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本

部内

【氏名】

稲熊 徹

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本

部内

【氏名】

紺谷 省吾

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本

部内

【氏名】

田村 元紀

【特許出願人】

【識別番号】

000006655

【氏名又は名称】

新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】

100107892

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 俊太

【選任した代理人】

【識別番号】

100105441

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 久喬

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089005

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 箔及びハニカム構造体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A1を含有する耐熱ステンレス鋼箔であって、該箔の内部に 孤立した空隙を有することを特徴とする箔。

【請求項2】 箔の厚みを t とし、前記空隙が箔の板厚方向に対して、箔表面から t / 7以内に位置することを特徴とする請求項1に記載の箔。

【請求項3】 前記空隙の大きさが 0.1μ m以上 5μ m以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の箔。

【請求項4】 箔の厚みが 10μ m以上 70μ m以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の箔。

【請求項5】 箔の成分が質量%で、Si:0.1%以上1.0%以下、Mn:0.5%以下、Al:3%以上15%以下、Cr:10%以上30%以下、残部Fe及び不可避不純物からなることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の箔。

【請求項6】 箔の成分が質量%でさらに、Ti:0.02%以上0.1%以下とNb:0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La:0.01%以上0.1%以下、Ce:0.01%以上0.1%以下、P:0.01%以上0.05%以下を含むことを特徴とする請求項5に記載の箔。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれかに記載の箔を用いてなることを特徴とするハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

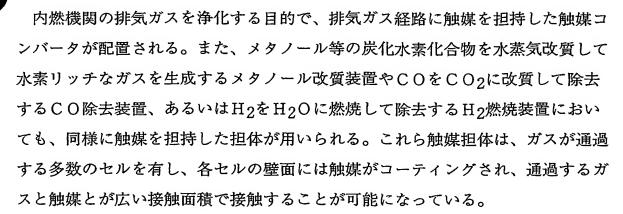
[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、耐酸化性に優れたFe-Cr-Al系ステンレス鋼箔に関するものであり、さらに排ガス中に含まれる有害成分を除去するための触媒担体に使用するハニカム構造体に関する。

[0002]

【従来の技術】



[0003]

これらの目的で用いられる触媒担体としては、セラミックス触媒担体とメタル触媒担体とがある。メタル触媒担体は、耐熱合金を用いた厚み数十μmの平箔と波箔とを交互に巻き回し、あるいは積層することによって円筒形のメタルハニカム体とし、このメタルハニカム体を円筒形の金属製の外筒に装入してメタル担体とする。このメタル担体のガス通路となるハニカム体のセルの金属箔の表面に触媒をしみ込ませた触媒担持層を形成し、触媒担体とする。平箔と波箔とを巻き回し積層したハニカム体の該平箔と波箔との接触部は、ロウ付け等の手段によって接合し、ハニカム体を強度のある構造体とする。

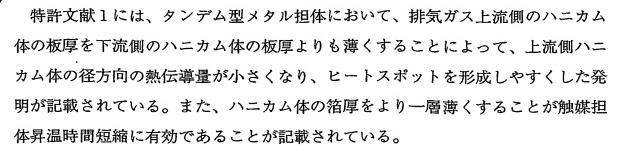
[0004]

排気ガス浄化用の触媒担体を用いるに際し、触媒担体が着火温度以上の温度になると触媒反応が進行する。エンジン開始時においては、触媒担体の温度が低温度であるため、通過する排気ガスの温度によって触媒担体が昇温し、着火温度以上の温度となってはじめて触媒反応が開始される。エンジン始動から触媒反応開始までの時間がかかると、この間に排出される排気ガスは触媒による浄化が行われないままに排出されることとなるので好ましくない。従って、エンジン始動時の触媒担体温度の昇温速度を上げ、始動直後の浄化性能を向上させることが重要である。

[0005]

エンジン始動時の触媒担体温度の昇温速度を上げ、始動直後の浄化性能を向上させる手法として以下のものが開示されている。

[0006]



[0007]

特許文献2には、ハニカムを構成する平板のエンジン側端部にスリットを形成 したものが記載されている。

[0008]

特許文献3には、担体の周囲に誘導電流を流すための加熱コイルを設け、誘導 加熱によって触媒の温度上昇を図ったものが記載されいてる。

[0009]

[0010]

[0011]

【特許文献1】

特開平6-997976号公報

【特許文献2】

特開平6-320014号公報

【特許文献3】

特開平6-327973号公報

【特許文献4】

特開平8-168680号公報

【特許文献5】

特開平9-192503号公報

[0012]

【発明が解決しようとする課題】

上記の各従来技術においては、エンジン始動直後の浄化性能を向上させるにあたり、触媒担体の昇温速度を速くすることを狙ったものである。そのために、板厚を薄くしたり、平板にスリットを入れたり、さらには二次的な加熱機構あるいは断熱機構を追加したものである。

[0013]

箔厚を薄くすれば、ハニカム体の強度が低下すると共に耐酸化性も低下する。 特許文献4に記載の発明を適用するとしても薄箔化には限界がある。平板にスリットを入れるにしてもその部分の平板の強度低下は免れないし、スリット加工のコストが増えてしまう。二次的な加熱機構、断熱機構の追加も、全体容積が増えるとともにコスト増加になる。

[0014]

本発明は、箔厚をいたずらに薄くすることなく、スリット加工、加熱機構、断 熱機構を設けることなく、エンジン始動後の昇温特性に優れ、即ち排ガス浄化性 能に優れた触媒担体を製造するための箔及びハニカム構造体を提供することを目 的とする。

[0015]

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の要旨とするところは以下の通りである。

- (1) A 1 を含有する耐熱ステンレス鋼箔であって、該箔の内部に孤立した空隙 を有することを特徴とする箔。
- (2) 箔の厚みを t とし、前記空隙が箔の板厚方向に対して、箔表面から t / 7

以内に位置することを特徴とする上記(1)に記載の箔。

- (3) 前記空隙の大きさが $0.1 \mu m$ 以上 $5 \mu m$ 以下であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載の箔。
- (4) 箔の厚みが 10μ m以上 70μ m以下であることを特徴とする上記(1) 乃至(3) のいずれかに記載の箔。
- (5) 箔の成分が質量%で、Si:0.1%以上1.0%以下、Mn:0.5%以下、Al:3%以上15%以下、Cr:10%以上30%以下、残部Fe及び不可避不純物からなることを特徴とする上記(1)乃至(4)のいずれかに記載の箔。
- (6) 箔の成分が質量%でさらに、Ti:0.02%以上0.1%以下とNb:0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La:0.01%以上0.1%以下、Ce:0.01%以上0.1%以下、P:0.01%以上0.05%以下を含むことを特徴とする上記(5)に記載の箔。
- (7)上記(1)乃至(6)のいずれかに記載の箔を用いてなることを特徴とするハニカム構造体。

[0016]

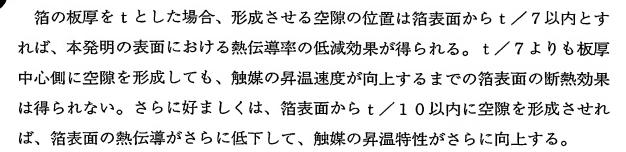
【発明の実施の形態】

本発明の箔は、Alを含有する耐熱ステンレス鋼箔であって、該箔の内部に孤立した空隙を有することを特徴とする。孤立した空隙を有するため、箔の断熱効果を高めることができる。このような空隙が箔内部に形成された結果としてその部位近傍の熱伝導率が低下する。本発明の箔を用いたハニカム構造体によって触媒担体を構成した場合、エンジン始動初期において、排ガスの熱が箔の板厚中心付近の温度を上げる前に触媒の温度を上げることができ、触媒自体の昇温速度が大きくなり、浄化性能に優れた触媒担体を得ることができる。

[0017]

本発明のAlを含有する耐熱ステンレス鋼としては、Al:3%以上15%以下、Cr:10%以上30%以下を含有するFe-Cr-Al系ステンレス鋼が好ましい。

[0018]



[0019]

空隙の大きさは、 0.1μ mより小さなものでは熱伝導を効果的に低下させることが難しくなる。また 5μ mより大きくなるとその部位近傍の強度が低下してしまうので好ましくない。従って、空隙の大きさを 0.1μ m以上 5μ m以下とした。より好ましくは、 1μ m以上 4μ m以下であれば、より本発明の効果が発現しやすくなる。

[0020]

本発明の空隙どうしの中心間隔は、空隙の大きさをLとした場合、Lより大きく、20L以下であれば本発明の効果が得られる。空隙どうしの間隔がL以下では、空隙同士が連結してしまい、場合によっては粗大化しすぎて、箔強度が低下するからである。また、20Lより大きくなると、本発明の箔表層部の熱伝導率を低下させる効果が小さくなるからである。好ましくは、空隙どうしの間隔は10L以下であればより効果的である。

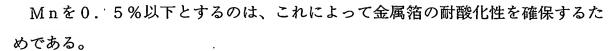
[0021]

本発明の箔の厚みは 10μ m以上 70μ m以下とすると好ましい。箔の厚みが 10μ m未満であると、この箔を用いて製造したハニカム体の強度が不足する。 また箔の厚みが 70μ mを超えると、箔自体の熱容量が大きくなってしまい本発 明による効果が薄れてしまうためである。

[0022]

本発明の金属箔及びハニカム体を構成する金属箔としては、箔の成分が質量%で、Si:0.1%以上1.0%以下、Mn:0.5%以下、A1:3%以上15%以下、Cr:10%以上30%以下、残部Fe及び不可避不純物からなる金属箔を用いると耐酸化性が向上し好ましい。

[0023]



[0024]

Sie 0.1%以上含有することにより、金属箔の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Sie有量が1.0%を超えると金属箔の脆化が進むので、上限e1.0%とする。

[0025]

A1を3%以上含有することにより、金属箔の耐酸化性を向上させることができる。ただし、A1含有量が15%を超えると金属箔の脆化が進むので、上限を15%とする。

[0026]

Crを10%以上含有することにより、金属箔の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Cr含有量が30%を超えると金属箔の脆化が進むので、上限を30%とする。

[0027]

本発明の金属箔及びハニカム体を構成する金属箔は、さらに、Ti:0.02 %以上0.1%以下とNb:0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La:0.01%以上0.1%以下、Ce:0.01%以上0.1%以下、P:0.01%以上0.05%以下を含むこととすると好ましい。

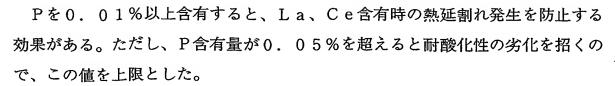
[0028]

Ti:0.02%以上、Nb:0.02%以上の一方又は両方を含有することにより、金属箔の靭性を改善することができる。ただし、<math>Tiが0.1%、Nbが0.3%を超えると金属箔の耐酸化性に悪影響を及ぼすので、これらの値を上限とした。

[0029]

La:0.01%以上、Ce:0.01%以上を含有することにより、金属箔の耐酸化性を向上することができる。ただし、Laが0.1%、Ceが0.1%を超えると熱延割れの原因となるので、これらの値を上限とした。

[0030]



[0031]

上記本発明の空隙を有する箔を用いて構成したハニカム構造体は、ハニカムのセル表面に触媒を担持させて触媒担体としたとき、エンジン始動初期における触媒自体の昇温速度が大きくなり、浄化性能に優れた触媒担体を得ることができる

[0032]

次に、内部に孤立した空隙を有する本発明の箔の製造方法について説明する。

[0033]

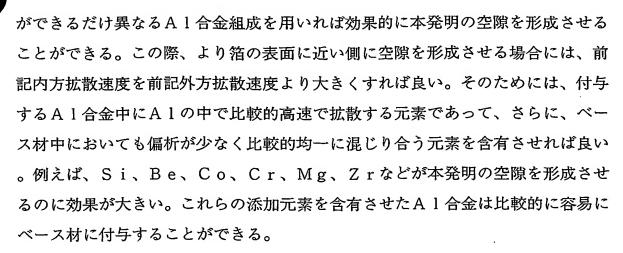
ベース材となるステンレス鋼箔の表面にA 1 合金を被覆し、熱処理によって表面のA 1 をベース材のステンレス鋼箔中に拡散させる場合に、合金組成をうまく組み合わせることによって拡散後の箔内部に空隙を形成させることができる。この空隙は、ベース材と表面のA 1 合金を構成している各元素の拡散速度の相違によって形成されるものであり、ベース材とA 1 合金との接合界面付近に形成されるKirkendallボイドと呼ばれているものである。本発明者らは、この空隙の形成を制御することにより、上記本発明の内部に孤立した空隙を有する箔を製造することができた。

[0034]

ベース材となるステンレス鋼箔は、A 1含有量を6.5質量%以下とする。A 1を含有しなくても良い。ベース材の表面にA 1合金を被覆し、その後拡散熱処理を行うことにより、箔中にA 1が拡散し、所要のA 1含有量とすることができる。ベース材のA 1含有量を6.5質量%以下とするのは、6.5%以下であれば熱間圧延、箔圧延を良好に実施することができるからである。

[0035]

ベース材の表面に付与するAl合金の成分としては、次の考え方に基づいて選 定する。即ち、拡散熱処理中において、ベース材を構成する各原子の箔表面側へ の外方拡散速度と付与したAl合金を構成する各原子の箔内部への内方拡散速度



[0036]

ベース材は平坦な箔形状のまま、あるいはハニカム構造体の形態となっている もののいずれを用いてもよい。それらのベース材の表面にAl合金を溶融めっき 、電解めっき、粉末塗布、ドライプロセスなどによって付与する。付与する厚み は、ベース材のAl組成と最終的に熱処理拡散させた結果得られる狙いのAl組 成から決定される。Al合金を表面に付与されたベース材に拡散熱処理を施すと 、箔内部に孤立した空隙が形成される。

[0037]

箔の厚み方向で空隙を形成させる位置は、ベース材とA1合金との界面付近となるため、ベース材の厚みと付与するA1合金の厚みを制御することによって調整が可能である。空隙の位置を箔表面近傍に配置させる場合には、ベース材のA1含有量を高くしておき、付与するA1合金厚みを薄くすればよい。このようにすることによって、拡散熱処理後のA1含有量を目標通りとし、板厚方向の空隙の位置を制御することができる。また、A1合金付与と拡散熱処理を交互に繰り返す処理を実施することによって、板厚方向における空隙層の厚みも制御可能となる。こうして、前述のとおりの板厚方向に好ましい位置に空隙を有する箔を製造することができる。

[0038]

本発明の空隙は、ベース材にA1合金を付与した後の拡散熱処理によって形成させるが、この際、拡散熱処理の温度と時間によって空隙の大きさを制御する。 付与したA1合金を構成する各原子の内方拡散速度がベース材を構成する各元素 の外方拡散速度より大きくなる温度領域で熱処理すれば空隙の大きさは熱処理時間によって比較的容易に制御することが可能となる。より微細な空隙を形成させる場合には、前記内方拡散速度と前記外方拡散速度の大きさを近づけるようにすれば、より制御が容易になる。空隙の間隔は、主に熱処理時間によって制御する。間隔を狭くする場合には熱処理時間を短くし、広くする場合には熱処理時間を長くすれば良い。

[0039]

 $A \ 1$ 合金を付与するときのベース材の厚みは、 $10 \mu \ m$ 程度から $500 \mu \ m$ 程度であればよい。 $A \ 1$ 付与前のベース材の厚みが $70 \mu \ m$ より厚い場合には、ベース材に $A \ 1$ 合金を付与した状態で圧延などにより所定の厚みまで薄くした後、空隙を形成しつつ $A \ 1$ を拡散するための熱処理を施す。熱処理によって所定の空隙を形成させた後に圧延などを施して板厚を所定値まで減肉させても良いが、この場合には、形成させた空隙をつぶさないよう、圧延率を50%程度以下にすることが好ましい。

[0040]

【実施例】

ステンレス鋼箔において、本発明の空隙を有する箔を製作し、比較例として同一成分・同一箔厚で空隙を有しない箔を製作し、この2つの箔をエンジンを模擬した排ガス中に同時に入れ、両者の表面温度の上昇速度を比較した。

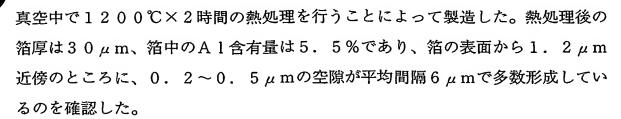
[0041]

(実施例1)

含有成分が質量%で、C:0.007%、Si:0.3%、Mn:0.3%、P:0.03%、S:0.001%、Al:5.5%、Ti:0.03%、Cr:20%、Nb:0.03%、La:0.05%、Ce:0.05%、N:0.07%、厚さ30μmのステンレス鋼箔における比較試験を行った。

[0042]

本発明例No. 1の箔は、A 1含有量が 3 %、A 1以外の含有量は上記と同じであり、厚さが 2 7. 6 μ mのステンレス鋼箔をベース材とし、このベース材の表面にA 1 - 10 % S i O A 1 合金を片面 1 . 2 μ mの厚さで両面にめっきし、



[0043]

比較例No. 2の箔は、目標成分を有し箔厚 30 μ mのものを直接圧延プロセスで製造した。

[0044]

この2つの箔をエンジンを模擬した排ガス中に同時に入れ、両者の表面温度の 上昇速度を比較したところ、表1に示す結果を得ることができた。この結果から 明らかなように、本発明の箔の温度の上昇速度は、比較材の箔よりも大きくなっ ていることがわかる。特に、エンジンをスタートさせた直後の立ち上がりに相当 する最初の約10秒間までの温度差が顕著に現れる。

[0045]

【表1】

| | No. | 経過時間(秒) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|------|-----|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 本発明例 | 1 | 箔表面温度(K) | 452 | 610 | 633 | 660 | 665 | 673 |
| 比較例 | 2 | 箔表面温度(K) | 411 | 563 | 600 | 641 | 650 | 660 |

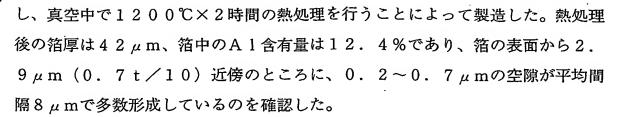
[0046]

(実施例2)

含有成分が質量%で、C:0.007%、Si:0.3%、Mn:0.3%、P:0.03%、S:0.001%、Al:12.4%、Ti:0.03%、Cr:20%、Nb:0.03%、La:0.05%、Ce:0.05%、N:0.007%、厚さ42μmのステンレス鋼箔における比較試験を行った。

[0047]

本発明例No. 3の箔は、A l 含有量がB . 1%、A l 以外の含有量は上記と同じであり、厚さがB 3 6 . 2 μ mのステンレス鋼箔をベース材とし、このベース材の表面にA l B 1 の B 1 の B 2 . 9 μ mの厚さで両面にめっき



[0048]

本発明例No. 4の箱は、Al含有量が0. 45%、Al以外の含有量は上記と同じであり、厚さが32. 4 μ mのステンレス鋼箔をベース材とし、このベース材の表面にAl-10%SiのAl合金を片面4. 2 μ mの厚さで両面にめっきし、真空中で1200 \mathbb{C} ×2時間の熱処理を行うことによって製造した。熱処理後の箔厚は42 μ m、箔中のAl含有量は12. 4%であり、箔の表面から4.8 μ m(0.8 t/7)近傍のところに、0.3~0.7 μ mの空隙が平均間隔8 μ mで多数形成しているのを確認した。

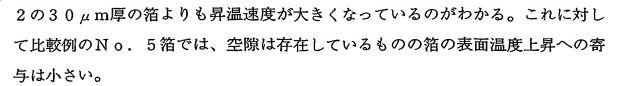
[0049]

上記本発明例N o. 3 においては、まずベース材として上記本発明例N o. 1 と同様の方法で厚み $50~\mu$ m、A l 含有量 8. 1%の箔を製造し、この箔の表面 近傍に存在する空隙を研削して厚みを $36.2~\mu$ m とした。

[0050]

比較例No. 5の箔は、Alを含有せず、Al以外の含有量は上記と同じであり、厚さが 30μ mのステンレス鋼箔をベース材とし、このベース材の表面にAl-10%SiのAl合金を片面 7μ mの厚さで両面にめっきし、真空中で 1200C×2時間の熱処理を行うことによって製造した。熱処理後の箔厚は 42μ m、箔中のAl含有量は 12.4%であり、箔の表面から 7.2μ m(1.2t)近傍のところに、1200 1200

[0051]



[0052]

【表2】

| | No | 空隙位置 | 経過時間(秒) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 - |
|------|----|------------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 本発明例 | 3 | 0.7t/10(2.9 μ m) | 箔表面温度(K) | 430 | 610 | 622 | 645 | 651 | 655 |
| 本発明例 | 4 | 0.8t/7(4.8 μ m) | 箔表面温度(K) | 420 | 595 | 610 | 630 | 635 | 640 |
| 比較例 | 5 | 1.2t/7(7.2 μ m) | 箔表面温度(K) | 392 | 540 | 575 | 611 | 620 | 630 |

[0053]

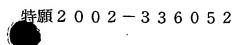
(実施例3)

含有成分が質量%で、C:0.007%、Si:0.3%、Mn:0.3%、P:0.03%、S:0.001%、Al:7.0%、Ti:0.03%、Cr:20%、Nb:0.03%、La:0.05%、Ce:0.05%、N:0.007%、厚さ62.2μmのステンレス鋼箔における比較試験を行った。

[0054]

[0055]

箔の表面から約6 μ m近傍のところに、多数の空隙が形成されていた。空隙の大きさは表3に示すとおりであり、各々の熱処理条件によって相違し、比較例No.6の大きさ0.05 μ m、本発明例No.7の0.19 μ mから本発明例No.12の4.7 μ m、さらに比較例No.13の5.8 μ mまで作り分けることができた。空隙の平均間隔は各々の試料でほぼ10Lから14Lの範囲であった。ただし、Lは空隙の大きさである。





[0056]

この8つの箔をエンジンを模擬した排ガス中に同時に入れ、両者の表面温度の上昇速度を比較したところ、表3に示す結果を得ることができた。空隙が本発明範囲より小さいNo.6箔では箔表面の温度上昇は小さい。本発明範囲のNo.7~No.12箔では比較的大きな昇温速度が有られていることがわかる。比較例のNo.13箔では昇温速度は大きくなっているが引張試験のときに表面の空隙近傍からクラックが入り、強度が低下していた。

[0057]

【表3】

| | No. | 空隙大きさ | 経過時間(秒) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
|------|-----|-------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 比較例 | 6 | 0.05 | 箔表面温度(K) | 370 | 510 | 551 | 592 | 603 | 611 |
| 本発明例 | 7 | 0.19 | 箔表面温度(K) | 415 | 570 | 605 | 645 | 655 | 665 |
| 本発明例 | 8 | 0.3 | 箔表面温度(K) | 420 | 573 | 609 | 650 | 660 | 667 |
| 本発明例 | 9 | 1.2 | 箔表面温度(K) | 430 | 580 | 615 | 655 | 662 | 669 |
| 本発明例 | 10 | 2.3 | 箔表面温度(K) | 437 | 584 | 620 | 661 | 662 | 670 |
| 本発明例 | 11 | 3.5 | 箔表面温度(K) | 440 | 590 | 627 | 663 | 665 | 67.1 |
| 本発明例 | 12 | 4.7 | 箔表面温度(K) | 450 | 597 | 635 | 665 | 669 | 673 |
| 比較例 | 13 | 5.8 | 箔表面温度(K) | 452 | 615 | 643 | 667 | 671 | 675 |

[0058]

【発明の効果】

本発明のA1を含有する耐熱ステンレス鋼箔は、箔の内部に孤立した空隙を有することにより、熱伝導率が低下する。本発明の箔を用いたハニカム構造体によって触媒担体を構成した場合、エンジン始動初期において、排ガスの熱が箔の板厚中心付近の温度を上げる前に触媒の温度を上げることができ、触媒自体の昇温速度が大きくなり、浄化性能に優れた触媒担体を得ることができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 箔厚をいたずらに薄くすることなく、スリット加工、加熱機構、断熱 機構を設けることなく、エンジン始動後の昇温特性に優れ、即ち排ガス浄化性能 に優れた触媒担体を製造するための箔及びハニカム構造体を提供する。

【選択図】 なし





特願2002-336052

出願人履歴情報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月10日 新規登録

住所

氏 名

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

新日本製鐵株式会社